

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-053504

(43)Date of publication of application : 19.02.2002

(51)Int.Cl.

C07C 31/28  
C07F 7/28  
C07F 19/00  
C23C 16/40  
H01L 21/316

(21)Application number : 2000-280950

(71)Applicant : KOJUNDO CHEM LAB CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.2000

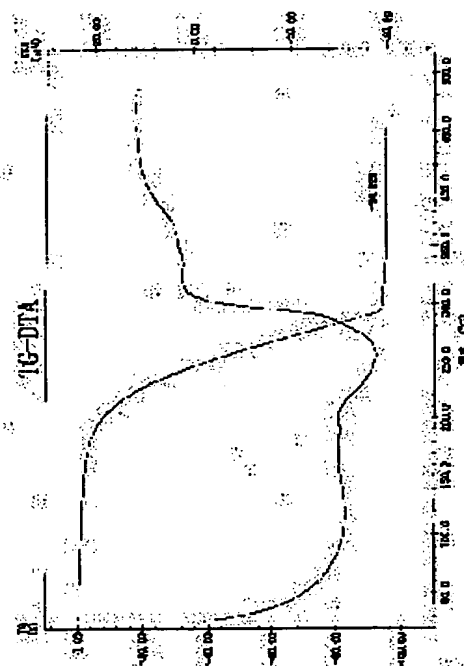
(72)Inventor : KADOKURA HIDEKIMI

(54) TANTALUM TITANIUM DOUBLE ETHOXIDE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND METHOD FOR PRODUCING OXIDE FILM USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a one-package metal alkoxide raw material compound or composition for forming a  $\text{TiO}_2$ -containing  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  film having excellent insulation properties by a CVD method and to provide both a method for producing the compound and a method for forming a film using the compound.

SOLUTION: Tantalum titanium double ethoxide  $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  being a new compound or  $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  containing  $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  is a one-package body at room temperature and its vaporization characteristics and thermal decomposition characteristics behave like one component.  $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  is mixed with  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ , heated, then distilled under reduced pressure to produce particle-free  $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  or  $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  containing  $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$ , which is supplied to a liquid mass flow controller, vaporized and subjected to CVD in an oxygen-containing atmosphere at  $600^\circ\text{C}$  to form an amorphous  $\text{TiO}_2$ -containing  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  film in excellent reproducibility of composition.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-53504  
(P2002-53504A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002. 2. 19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 C 31/28		C 0 7 C 31/28	4 H 0 0 6
C 0 7 F 7/28		C 0 7 F 7/28	B 4 H 0 4 9
	19/00		4 H 0 5 0
C 2 3 C 16/40		C 2 3 C 16/40	4 K 0 3 0
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	X 5 F 0 5 8
審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-280950(P2000-280950)

(22) 出願日 平成12年8月11日 (2000. 8. 11)

(71) 出願人 000143411

株式会社高純度化学研究所  
埼玉県坂戸市千代田5丁目1番28号

(72) 発明者 門倉 秀公

東京都豊島区千川1丁目25番7号203室

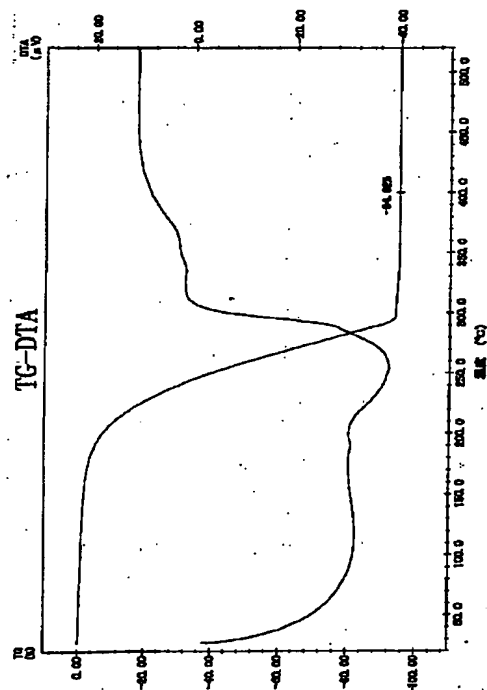
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タンタルチタンダブルエトキシドとその製法およびそれを用いた酸化物膜の製法

(57) 【要約】

【課題】 絶縁性のよい  $\text{TiO}_2$  含有  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜を CVD 法で形成するための 1 液の金属アルコキシド原料化合物および組成物を提供する。さらにその製法およびそれを用いた成膜方法を提供する。

【解決手段】 新規化合物であるタンタルチタンダブルエトキシド  $\text{TaTi}(\text{OEt})_5$ 、あるいは  $\text{TaTi}(\text{OEt})_5$  を含有する  $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  は、室温で一液体であり、その気化特性や熱分解特性は、一成分のようにふるまう。 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  と  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  を混合加熱後、減圧蒸留することにより、パーティクルのない  $\text{TaTi}(\text{OEt})_5$ 、あるいは  $\text{TaTi}(\text{OEt})_5$  を含有する  $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  を製造する。これを液体マスフローコントローラーで供給し、気化させ、酸素を含んだ雰囲気、 $600^\circ\text{C}$  で CVD することにより、アモルファス状の  $\text{TiO}_2$  含有  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜を組成の再現性よく形成できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $TaTi(OC_2H_5)_9$  で表されるタンタルチタンダブルエトキシド。

【請求項2】 請求項1の化合物を含有するタンタルエトキシド。

【請求項3】 タンタルエトキシドとチタンエトキシドとを混合加熱し、ついで蒸留することを特徴とする請求項1および請求項2記載の化合物の製法。

【請求項4】 請求項1および請求項2記載の化合物を用いることを特徴とするCVD法による酸化チタン含有酸化タンタル膜の製法。

【請求項5】 請求項1および請求項2記載の化合物を液体マスフロー装置で供給することを特徴とするCVD法による酸化チタン含有酸化タンタル膜の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、LSIのコンデンサーなどの誘電体膜を、化学気相成長法(CVD法)にて形成するための原料として好適な金属アルコキシド化合物とその製法およびそれを用いた酸化物薄膜の製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 LSIの高集積化に伴い、DRAMのキャパシタとしてCVD法による酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )膜が実用化しつつある。その絶縁性を向上するためのひとつの方法として、特公平6-27328号、US4734340号は、 $Ta_2O_5$ に $TiO_2$ を $Ti/Ta=0.1\sim4\text{at}\%$ となるようにドーピングすることを開示している。低リーク電流特性を有する絶縁強度の高い膜を作るには、組成を最適に制御することが重要である。その原料供給の方法は、第一のバブラーにタンタルエトキシド( $Ta(OEt)_5$ )を入れ、第二のバブラーにチタンイソプロポキシド( $Ti(OiPr)_4$ )を入れ、各々を適当な温度に加熱し、キャリアーガスでバブリングし、それぞれの蒸気をCVD室に供給する方法である。最近では、液体マスフローで制御する方法もある。しかし、2ソースからの供給では、量と比率の正確な制御が容易ではない。さらに $Ta(OEt)_5$ と $Ti(OiPr)_4$ とは液相または気相で混合されると、アルコキシ基の交換反応が起き、より複雑な化合物に一部変化し、その蒸気圧やCVD特性がもとの原料と違ってしまい、膜組成の制御が難しくなるという問題がある。よって、あらかじめ $Ta(OEt)_5$ と $Ti(OiPr)_4$ を混ぜた一液をソースとすることはできなかった。このことは、本発明の比較例でも明らかにされている。

【0003】 2000年6月21日に見た英国Inorgtech社のインターネットホームページ(<http://www.inorgtech.co.uk>)オンラインニュースは、J-P Senateurらが1

ソースの $Ta(OEt)_4(dmae)/Ti(OEt)_2(dmae)_2$ ヘキサン溶液を用いて、液体インジェクション供給のCVDで $Ta_2O_5/TiO_2$ 膜を作ったことを開示している。この原料を250℃の気化器で気化させ、500℃で成膜した結果、膜はアモルファスであり、その $Ta/Ti$ 比はソース液の $Ta/Ti$ に非常に近かったとのことである。ここで $dmae$ は、dimethylaminoethoxideジメチルアミノエトキシドである。彼らは、 $Ta(OEt)_4(dmae)$ は単量体なので、二量体の $Ta(OEt)_2(dmae)_2$ より蒸気圧が高く、気化しやすいこと、 $Ta(OEt)_4(dmae)/Ti(OEt)_2(dmae)_2$ は有害なアルコキシ基の交換反応を最小にできている。しかし、 $Ta(OEt)_4(dmae)$ や $Ti(OEt)_2(dmae)_2$ は、 $Ta(OEt)_5$ や $Ti(OEt)_4$ から特別に製造しなければならないという量産時の問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】  $TiO_2$ 含有 $Ta_2O_5$ 膜をCVD法で形成するための1ソースの液体化合物ないし組成物を提供することである。室温において液体で、液体マスフローコントローラーにより制御でき、アルコキシ基の交換反応をおこすことなく、 $Ta/Ti$ の気化特性や $Ta/Ti$ のCVD特性が似ている化合物を提供する。さらにその化合物ないし組成物の製法およびそれを用いた $TiO_2$ 含有 $Ta_2O_5$ 膜の製法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、 $TiO_2$ 含有 $Ta_2O_5$ 膜をCVD法で成膜するために好適な1ソースの液体材料である $TaTi(OC_2H_5)_9$ 、(以下 $TaTi(OEt)_9$ と表す)で表されるタンタルチタンダブルエトキシドである。さらに本発明は、 $TaTi(OEt)_9$ を含有する $Ta(OEt)_5$ である。本発明は、 $Ti(OEt)_4$ と $Ta(OEt)_5$ とを混合加熱し、ついで蒸留することを特徴とする $TaTi(OEt)_9$ の製法である。また本発明は、 $Ti(OEt)_4$ と当モル以上の $Ta(OEt)_5$ とを混合加熱し、ついで蒸留することを特徴とする $TaTi(OEt)_9$ を含有する $Ta(OEt)_5$ の製法である。本発明は、 $TaTi(OEt)_9$ あるいは $TaTi(OEt)_9$ を含有する $Ta(OEt)_5$ を用いることを特徴とするCVD法による $TiO_2$ 含有 $Ta_2O_5$ 膜の製法である。本発明は、 $TaTi(OEt)_9$ あるいは $TaTi(OEt)_9$ を含有する $Ta(OEt)_5$ を液体マスフロー装置で供給することを特徴とするCVD法による酸化チタン含有酸化タンタル膜の製法である。

【0006】 アルコキシ基の交換反応を防ぐには $Ti$ と $Ta$ が同一のアルコキシ基を持つことが必要である。 $Ta_2O_5$ 膜形成の原料として、通常は $Ta(OEt)_5$

が使われている。それと同じアルコキシ基をもつTi(OEt)<sub>4</sub>は熱履歴により会合度や融点が影響を受ける。その融点、蒸気圧、液、固体、気体の会合度をTa(OEt)<sub>5</sub>とあわせて、表1に示した。表中\* 会合度はD. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur "Metal Alkoxi\*

\* des" P63-68 (1978 Academic Press) による。その他の値は本発明者の測定値である。

【0007】

【表1】

化合物	mp(℃)	℃/0.1T	℃/1T	℃/10T	固、液体の会合度	気体の会合度
Ta(OEt) <sub>5</sub> , 21	118	155	200	2	2	
Ti(OEt) <sub>4</sub> , 100~50	86	115	149	3~2.4*	1	

T=Torr

【0008】Ti(OEt)<sub>4</sub>の気体の会合度は、図2からもわかるように単量体である。EI-MS分析で、二量体から生成するはずのフラグメントTi<sub>2</sub>(OEt)<sub>7</sub><sup>+</sup>、Ti<sub>2</sub>(OEt)<sub>8</sub><sup>+</sup>などが検出されていないからである。これに対しTa(OEt)<sub>5</sub>の気体は二量体である。すなわち、図1で、Ta<sub>2</sub>(OEt)<sub>9</sub><sup>+</sup>やTa<sub>2</sub>(OEt)<sub>8</sub><sup>+</sup>が検出されている。

【0009】今までに、チタンアルコキシドと他の金属アルコキシドとの複合アルコキシドの報告例は、アルカリ金属を除けば、ほとんどなかった。溶液中では生成していると推定される例はあったが、蒸留や昇華でそのものを単離できたことはなかった。本発明者は、Ta(OEt)<sub>5</sub>-Ti(OEt)<sub>4</sub>系を詳細に検討した結果、タンタルチタンダブルアルコキシドTaTi(OEt)<sub>9</sub>が生成していることを見出し、この化合物をCVDの原料として使うとTiO<sub>2</sub>含有のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜が容易に製造できることを見出した。

【0010】

【発明の実施の形態】(1)ダブルエトキシドの合成と蒸留回収

実施例1で得られた各留分の組成は表2のとおりである ※

留分	融点(℃)	20℃での粘性	-70℃での粘性
第1留分	<-70	Ta(OEt) <sub>5</sub> と同じ	僅かに動く程度で非常に高粘度
第2留分	<-70	Ta(OEt) <sub>5</sub> と同じ	かなり高粘度
第3留分	<-70	Ta(OEt) <sub>5</sub> と同じ	蜂蜜状で、第2留分より低粘度

【0014】(3)EI-MS

TaTi(OEt)<sub>9</sub>のダブルアルコキシドが生成していることを確認するために第2留分とTa(OEt)<sub>5</sub>とTi(OEt)<sub>4</sub>のEI-MS分析を行った。

測定条件

測定装置: JEOL AX505W

イオン化法: EI

イオン源温度: 230℃

イオン化エネルギー: 70eV

測定結果は、Ta(OEt)<sub>5</sub>のを図1に、Ti(OEt)<sub>4</sub>のを図2に、第2留分のを図3に示した。主なm

※る。この結果、第2留分の組成はTaTi(OEt)<sub>9</sub>の組成に近い。蒸留のデータから得たTaTi(OEt)<sub>9</sub>の蒸気圧は126~129℃/0.4~0.5Torrであった。

【0011】

【表2】

留分	留出温度(℃)	組成
第1留分	110~126	Ta <sub>2.25</sub> Ti <sub>1.25</sub> (OEt) <sub>9.5</sub>
第2留分	126~129	Ta <sub>2.25</sub> Ti <sub>1.25</sub> (OEt) <sub>9.5</sub>
第3留分	129~140	Ta <sub>1.25</sub> Ti <sub>0.25</sub> (OEt) <sub>9.5</sub>

【0012】(2)融点測定

各留分の融点を目視で測定した結果を表3に示す。いずれも0℃以上では、Ta(OEt)<sub>5</sub>と同程度の粘性の液体であった。すなわちTaTi(OEt)<sub>9</sub>に相当する組成物付近では0℃以上で液体であることがわかった。CVD原料として好ましい性質である。

【0013】

【表3】

40 /zと強度(%)とそのイオン種を以下に列挙した。

【0015】①Ta(OEt)<sub>5</sub> (図1)

二量体の分子イオンTa<sub>2</sub>(OEt)<sub>10</sub><sup>+</sup> (m/z=812)はなかった。

m/z=767(28%) Ta<sub>2</sub>(OEt)<sub>9</sub><sup>+</sup> 722(21%) Ta<sub>2</sub>(OEt)<sub>8</sub><sup>+</sup> 693(25%) Ta<sub>2</sub>O(OEt)<sub>7</sub><sup>+</sup> 361(100%) Ta(OEt)<sub>5</sub><sup>+</sup>

この結果からTa(OEt)<sub>5</sub>は気体で二量体として存在する。このことは、他の分析手段の結果解析を加味したいいくつかの文献でTa(OEt)<sub>5</sub>は二量体であると

いう結論と一致する。 $\text{Ta}(\text{OEt})_4^+$  は二量体からのフラグメントである。

【0016】② $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  (図2)

単量体の分子イオン $\text{Ti}(\text{OEt})_4^+$  (228) や二量体の分子イオン $\text{Ti}_2(\text{OEt})_8^+$  (456) はなかった。

$m/z = 227$  (4%)  $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)^+$  213 (100%)  $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{OCH}_2)^+$  183 (77%)  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  169 (26%)  $\text{Ti}(\text{OEt})_2^+(\text{OCH}_3)^+$

この結果から $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  は気体で単量体として存在する。このことは文献と一致する。

【0017】③第2留分 (図3)

ダブルアルコキシドの分子イオン $\text{TaTi}(\text{OEt})_9^+$  (634) はなかった。

$m/z = 757$  (5%)  $\text{Ta}_2(\text{OEt})_{10}^+$  589 (8%)  $\text{TaTi}(\text{OEt})_8^+$  544 (35%)  $\text{TaTi}(\text{OEt})_7^+$  515 (12%)  $\text{TaTiO}(\text{OEt})_8^+$  361 (100%)  $\text{Ta}(\text{OEt})_4^+$  213 (78%)  $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{OCH}_2)^+$  183 (63%)  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$

この結果、 $\text{Ta}_2(\text{OEt})_{10}$  のフラグメントである $\text{Ta}_2(\text{OEt})_9^+$  に比べて、 $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  のフラグメントである $\text{TaTi}(\text{OEt})_8^+$ 、 $\text{TaTi}(\text{OEt})_7^+$ 、 $\text{TaTiO}(\text{OEt})_8^+$  の強度がかなり大きいことから、第2留分の $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  は、多くは $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  で存在している。このことは、会合相手の $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  も多くは $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  で存在していることを意味している。すなわち第2留分の気体は、多量の $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  と少量の $\text{Ta}_2(\text{OEt})_{10}$  と少量の $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  との混合物である。また $\text{Ta}(\text{OEt})_4^+$ 、 $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{OCH}_2)^+$ 、 $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  は、主に $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  のフラグメントである。よって、この留分は、 $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  なるダブルアルコキシドの性質を多く発現すると考えられる。

【0018】(4) TG-DTA

第2留分のTG-DTA測定した。

測定条件

試料重量: 50.0 mg

雰囲気: Ar 1気圧

昇温速度: 10.0 deg/min

結果を図4に示した。ほぼ1成分として気化していることがわかる。

【0019】上記したように、 $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  に相当する組成物は、主にダブルエトキシド $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  であり、液体マスフローコントローラーで室温供給ができる粘性の液体であり、完全に蒸発するという、CVD原料として非常に好ましい物性を持つことがわかる。

【0020】本発明のダブルエトキシド $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  の製法は、 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  と $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  とを混合溶解し、加熱処理後、蒸留することである。50~200℃で1~10時間加熱処理を行うことにより、ダブルアルコキシドの形成が起きる。この際、母アルコールであるエタノール溶媒中で行ってもよい。不活性な有機溶媒中で行ってもよい。混合溶解加熱処理しただけの液には、多数の微粒子(パーティクル)がある。これは $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  や $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  の秤量混合工程で、微量の大気が混入し、その湿気により $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  や $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  が僅かに加水分解して生成した水酸化物である。そこで蒸留することにより、微粒子をなくせる。蒸留前の液体に赤色レーザーポインターで光線をあてると、多くの微粒子が認められたが、蒸留後の留出物には、全く微粒子は認められなかった。

【0021】本発明のダブルエトキシド $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  を含有する $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  の製法は、ダブルエトキシド $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  の製法と同様である。すなわち目標の液組成と同じ割合で $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  と $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  とを混合溶解し、加熱処理後、蒸留することである。 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  がモル比0~1/2では、 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  が過剰であり、少量側の $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  はほとんどがダブルエトキシド $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  を形成しているはずで、残りは $\text{Ta}_2(\text{OEt})_{10}$  である。

【0022】本発明の、 $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  あるいは $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  を含有する $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  をCVD装置に供給する方法は、液体マスフローコントローラーで行うのが最も簡単で精確な制御ができる。この方法は純 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜形成用に純 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  の供給に量産で用いられているので、実施は容易である。バブリング方式に比べ、量産ではかになりに有利である。

【0023】本発明の、 $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  あるいは $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  を含有する $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  を用いたCVDは、減圧下400~700℃の酸化雰囲気で行われ、 $\text{TiO}_2$  含有 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜が生成する。酸化剤として、酸素、オゾンなどが用いられる。CVDは、通常の熱CVDの他、プラズマCVD、オゾンCVD、光CVDなどが使える。

【0024】膜の $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Ta})$  原子割合は、0.01~0.2程度のことが多い。このためには本発明の $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  を含有する $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  を用いるが、そのCVDでは液組成と膜組成がほぼ同じになるので、組成の制御は容易である。成膜温度、圧力によって組成が若干ずれた場合には、液組成にフィードバックすることにより、調節すればよい。

【0025】

【実施例1】タンタルチタンダブルエトキシド $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  の製造

リフラックスコンデンサー、温度計、攪拌子を備えた1

00ml三つ口フラスコを真空置換しアルゴン雰囲気とし、Ta(OEt)<sub>5</sub> 24.9g (61.3mmol)を仕込み、次いで塊状のTi(OEt)<sub>4</sub> 13.7g (60.1mmol)を仕込んだ。仕込みTa/Tiモル比は0.505/0.495であった。次いで昇温すると、70℃付近で透明な均一液になり、攪拌しつつ100℃で2時間加熱後、コンデンサーを枝付き分留頭に代え、蒸留圧力0.5~0.4Torrで蒸留した。留出温度110~140℃で、3留分にけて回収した。\*

\*各留分は無色透明で、全量が留出した。各留分に赤色レーザーポインターをあてた目視観察では、パーティクルはなかった。各留分のTa、Tiを分析しその組成を求めた結果を表4に示す。なお第2留分の不純物元素分析の結果、Ta、Ti以外はすべて1ppm以下であった。

【0026】

【表4】

留分	留出温度(℃)	Ta(wt%)	Ti(wt%)	組成*
第1留分(11.1g)	110~126	23.4	9.31	Ta <sub>0.8</sub> Ti <sub>1.2</sub> (OEt) <sub>4.2</sub>
第2留分(9.1g)	126~129	25.8	8.36	Ta <sub>0.8</sub> Ti <sub>1.2</sub> (OEt) <sub>4.2</sub>
第3留分(17.7g)	129~140	31.4	5.55	Ta <sub>1.2</sub> Ti <sub>0.8</sub> (OEt) <sub>4.2</sub>

TaTi(OEt)<sub>4</sub>の理論値:Ta28.52%,Ti7.55%

【0027】組成\*はTa、Tiの分析値から計算した。(Ta+Ti)の当量が(OEt)の当量と完全には一致しない理由は、分析精度がやや悪いためと思われる。この結果、第2留分の組成はTaTi(OEt)<sub>4</sub>の組成に近い。主に第2留分を分析解析した結果は前述した。

【0028】

【比較例1】リフラックスコンデンサー、温度計、攪拌子を備えた100ml三つ口フラスコを真空置換しアルゴン雰囲気とし、Ta(OEt)<sub>5</sub> 20.3g (50.0mmol)を仕込み、次いでTi(OiPr)<sub>4</sub> 1

※3.0g (45.7mmol)を仕込んだ。仕込みTa/Tiモル比は0.522/0.478であった。次いで攪拌しつつ100℃で2時間加熱後、コンデンサーを枝付き分留頭に代え、蒸留圧力0.6Torrで蒸留した。留出温度80~140℃で、2留分にけて回収した。各留分は無色透明で、全量が留出した。各留分のTa、Tiを分析した。さらに各留分を加水分解し回収したiPrOH/EtOHの質量比率をガスクロマトグラフィーにより定量した。

【0029】

留分	状態	留出温度(℃)	Ta(%)	Ti(%)	iPrOH/EtOH
第1留分(16.4g)	液体	80~113	13.6	11.7	1.37
第2留分(16.7g)	液と固体*	113~140	37.2	1.94	0.60

留分	組成**
第1留分	Ta <sub>0.48</sub> Ti <sub>1.52</sub>
第2留分	Ta <sub>1.66</sub> Ti <sub>0.34</sub>

【0030】液と固体\*は、約半分は留出中に固化し、融点50~100℃の白色固体となった。組成\*\*は、Ta、Ti、iPrOH/EtOHの分析値から計算した。(Ta+Ti)の当量が(OiPr+OEt)の当量と完全には一致しない理由は、分析精度がやや悪いと思われる。

【0031】0.6Torrでの純Ti(OiPr)<sub>4</sub>の留出温度は約60℃、純Ta(OEt)<sub>5</sub>の留出温度は約145℃である。第1留分は純Ti(OiPr)<sub>4</sub>より留出温度が高く、Ta化合物が0.49/2あり、しかもOEtが、4.2/8.8と多い。このことは、Tiにかなり多くのOEtが結合していることになる。例えば、Ti(OiPr)<sub>3</sub>(OEt)やTi(OiPr)<sub>2</sub>(OEt)<sub>2</sub>が生成している。第2留分は純Ta(OEt)<sub>5</sub>より留出温度が低く、Ti化合物が0.3

(OiPr)<sub>4.6</sub> (OEt)<sub>4.2</sub>  
(OiPr)<sub>3.0</sub> (OEt)<sub>6.8</sub>

4/2あり、しかもOiPrが3.0/9.8と多い。このことは、Taにかなり多くのOiPrが結合していることになる。例えば、Ta(OiPr)(OEt)<sub>4</sub>やTa(OiPr)<sub>2</sub>(OEt)<sub>3</sub>が生成している。これらのなかには、融点が50~100℃のものがあるはずである。

【0032】この結果から、熱処理によりTaとTiのアルコキシ基の交換反応が起きていることが証明された。よってTa(OiPr)<sub>4</sub>とTa(OEt)<sub>5</sub>を1液にして供給加熱蒸発させると、その間に化合物の変化がおこり、CVDの制御に問題を生じることがわかる。1液での室温での長期間保存でも変化はおこると予想され、ポットライフが問題となる。また別々に供給しても、気相で混合されるので、その時に化合物の変化が起る。いずれにしても、量産装置では好ましくない。

## 【0033】

【実施例2】 $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  を含有する $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  の製造

実施例1において、 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  と $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  の仕込み比を代えた他は実施例1と同様な操作をおこなった。仕込みは $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  50.6g (125mmol) と $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  0.88g (3.9mmol) で、 $\text{Ta}/\text{Ti}$ モル比は0.97/0.03であった。100℃で2時間加熱後、蒸留圧力0.5~0.4 Torr、留出温度135~140℃で全量を蒸留回収した。液は無色透明で、その融点は18℃であった。

## 【0034】

【実施例3】CVDによる $\text{TiO}_2$  含有 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜の成膜

実施例2で製造した液体を液体マスフローコントローラーにより0.2ml/minを送り、180℃の気化器で送り気化させ、予熱したArガス800sccmと $\text{O}_2$  ガス200sccmと混ぜ、CVD室に導入した。反応圧力2 Torr、600℃の加熱されたPt/siO<sub>2</sub> 基板上に導き、熱分解堆積させ、膜厚100nmの膜を作った。XRD分析の結果、この膜はアモルファス状であった。この膜を溶解しICP発光分光分析した結果、原子比 $\text{Ti}/\text{Ta}=0.03/0.97$ で原料液の比率と同じであった。成膜操作を繰り返して得られる膜の組成は一定であった。

## 【0035】

【実施例4】CVDによる $\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜の成膜

実施例3において原料を実施例1で得られた第3留分に代えた他は、実施例3と同様な操作を行った。XRD分析の結果、この膜はアモルファス状であった。この膜を溶解しICP発光分光分析した結果、原子比 $\text{Ti}/\text{Ta}=0.48/0.52$ で原料液の比率とほぼ同じであった。成膜操作を繰り返して得られる膜の組成は一定であった。

## 【0036】

【発明の効果】新規化合物の $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  は液体であり、一成分として蒸発し、これを液体マスフローコントローラーで供給してCVDを行うと、 $\text{TiO}_2$  含有の $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜が組成変動することなく再現性よく、容易に形成できる。一液なので量産に好適である。

【図面の簡単な説明】

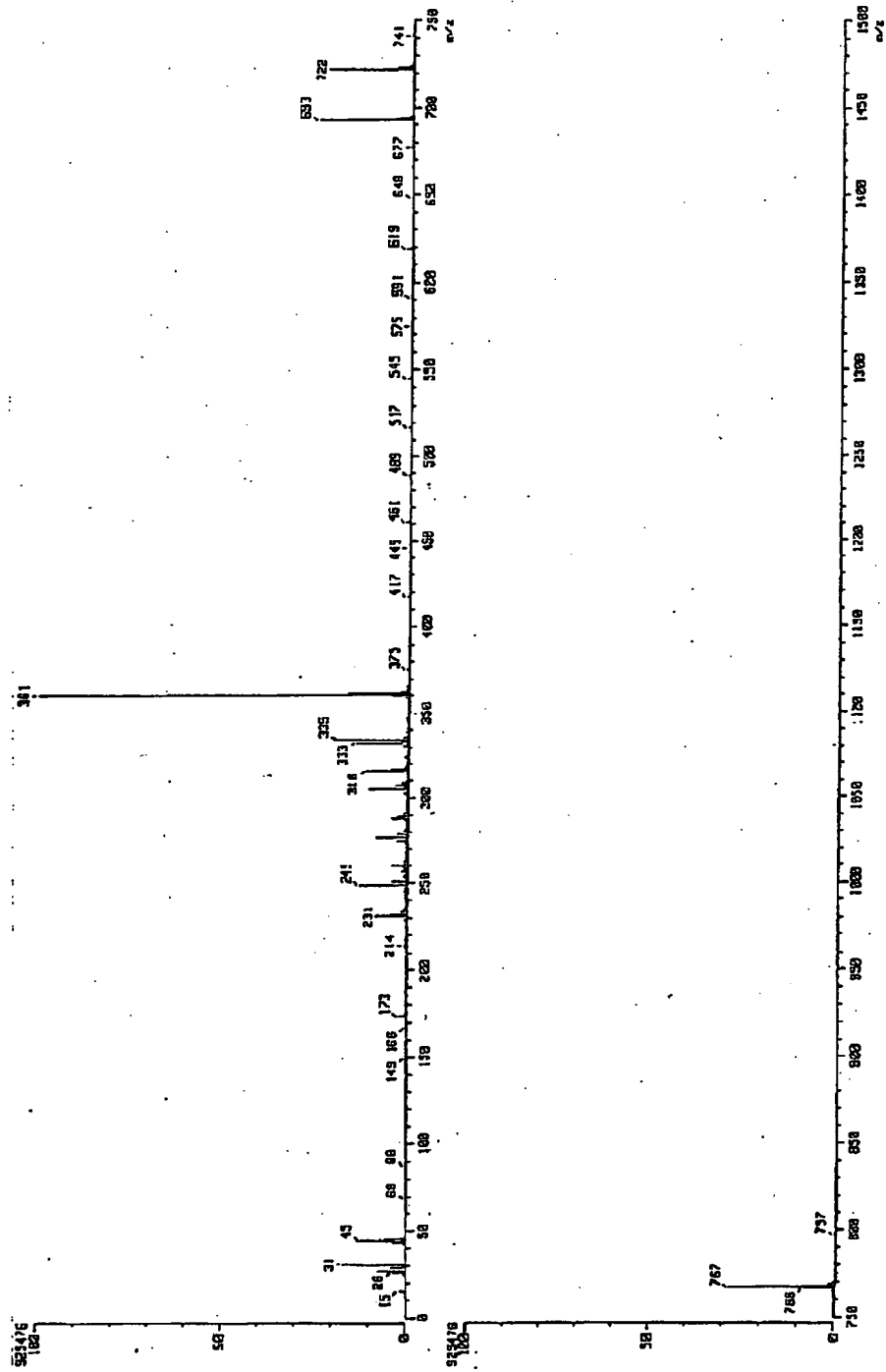
【図1】 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  のEI-MSによる測定結果を示す図である。

【図2】 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  のEI-MSによる測定結果を示す図である。

【図3】第2留分（本発明の $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  が主成分である）のEI-MSによる測定結果を示す図である。

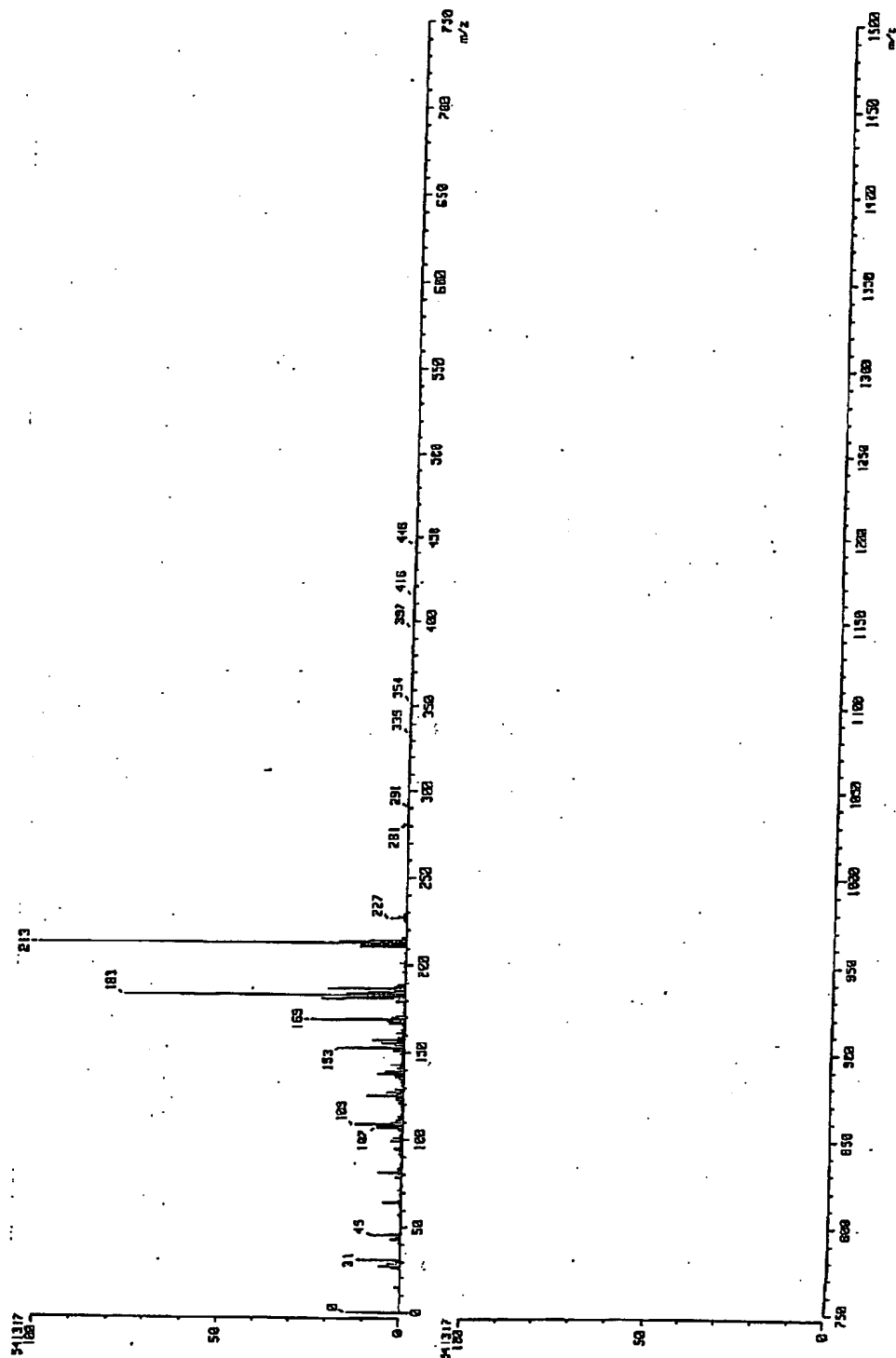
【図4】第2留分（本発明の $\text{TaTi}(\text{OEt})_9$  が主成分である）のTG-DTAによる測定結果を示す図である。

【図1】

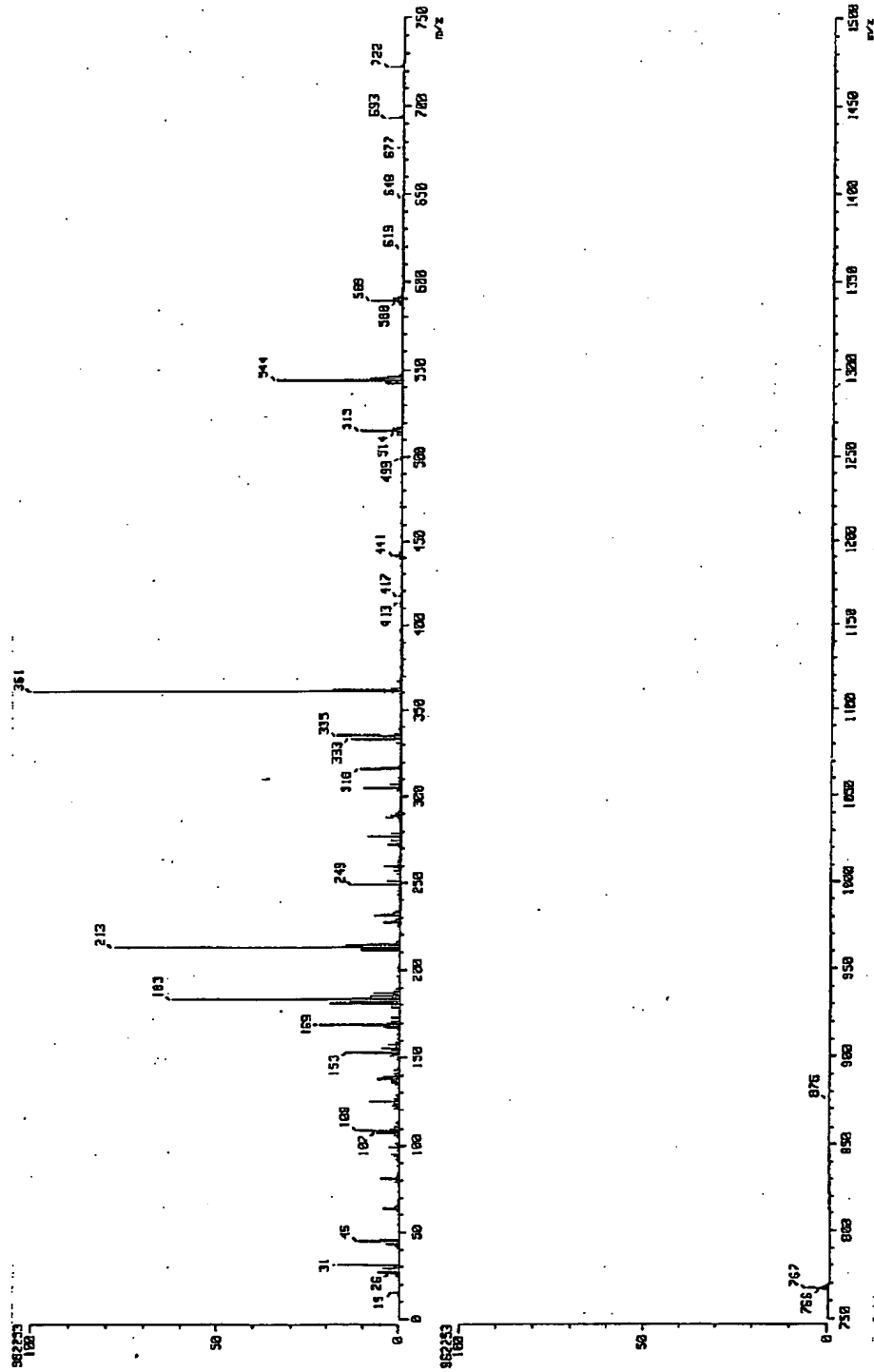




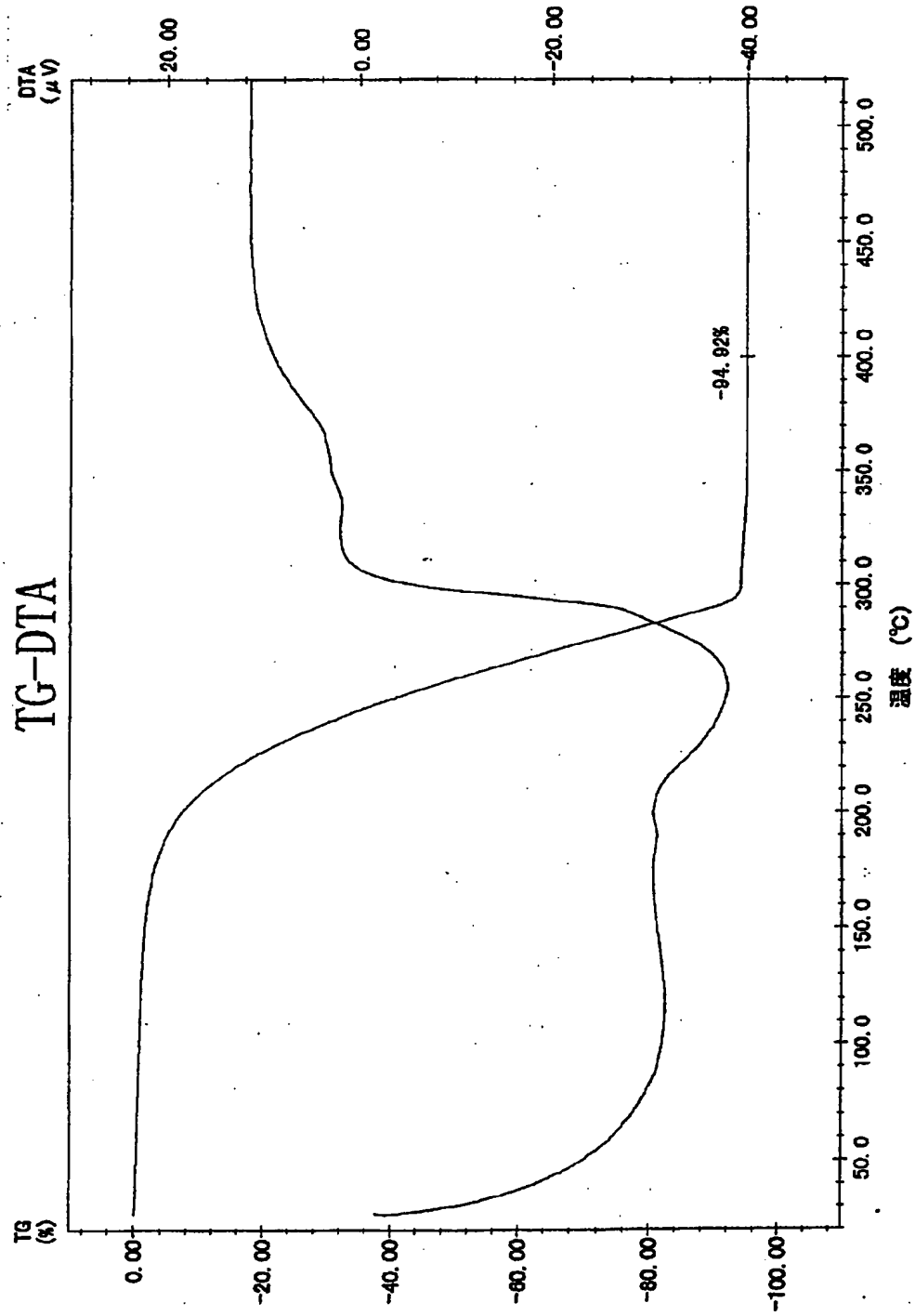
【図2】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB78 AB91 AC42  
AD11 BC10  
4H049 VN05 VP01 VQ21 VR41 VR42  
VR43 VS21 VU24 VW02 VW05  
4H050 AA01 AA03 AB78 AB91 AB99  
AD11 WB13 WB21  
4K030 AA11 BA17 BA42 BA46 BB05  
CA06 CA12 FA10 JA05 KA39  
LA15  
5F058 BA11 BC03 BF04 BF27